

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-086943

(43)Date of publication of application : 11.04.1991

(51)Int.Cl.

G11B 7/24  
G11B 11/10

(21)Application number : 02-061236

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.03.1990

(72)Inventor : DOI ICHIRO

MIYAZAKI SADAJI

NAKAO MASABUMI

(30)Priority

Priority number : 01145493 Priority date : 09.06.1989 Priority country : JP

## (54) PROTECTIVE FILM FOR OPTICAL RECORDING MEDIUM AND OPTICAL RECORDING MEDIUM USING THIS FILM

(57)Abstract:

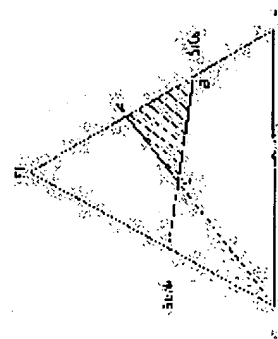
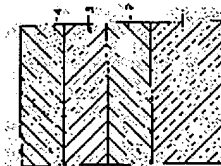
PURPOSE: To provide the recording medium which has high mechanical strength and with which peeling and cracking hardly arise by consisting the protective film of the oxynitride of silicon provided on at least one surface of the recording layer of the optical recording medium, specifying the atom number ratios thereof and specifying the density of the grain structure enclosed by the grain boundaries of the microscopical film structure thereof.

CONSTITUTION: An interference layer 2, the recording layer 3 and the protective layer 4 are successively provided on a polycarbonate substrate 2 with guide grooves. The oxynitride of the silicon having the compsn. of the regions on the inner side from the triangle connecting the three points; A(Si<sub>60</sub>N<sub>00</sub>O<sub>40</sub>), B(Si<sub>33.3</sub>N<sub>00</sub>O<sub>66.7</sub>) and C

(Si<sub>39.1</sub>N<sub>34.8</sub>O<sub>26.1</sub>) successively by segments is used for the

protective film 4. Further, the density of the grain structure enclosed by

the grain boundaries in the microscopical film structure is specified to  $\leq 10$  pieces per  $1\mu\text{m}^2$ . The cracking is substantially prevented in this way and the mechanical strength is enhanced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-86943

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)4月11日

G 11 B 7/24  
11/10

B 8120-5D  
A 9075-5D

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全9頁)

⑥ 発明の名称 光記録媒体用保護膜とそれを用いた光記録媒体

② 特 願 平2-61236

② 出 願 平2(1990)3月14日

優先権主張 ③ 平1(1989)6月9日 ③ 日本(JP) ③ 特願 平1-145493

⑦ 発 明 者 土 井 一 郎 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
⑦ 発 明 者 宮 崎 貞 二 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
⑦ 発 明 者 中 尾 正 文 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
⑦ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
⑦ 代 理 人 弁理士 阿 形 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称 光記録媒体用保護膜とそれを用いた光記録媒体

2. 特許請求の範囲

1 光記録媒体における記録層の少なくとも一方の面に設けられるケイ素の酸窒化物から成る保護膜であって、その原子数比が $(\text{Si}_{1.00}\text{N}_{0.00}\text{O}_{0.00})$ 、 $(\text{Si}_{1.00}\text{N}_{0.00}\text{O}_{0.00})$ 及び $(\text{Si}_{1.00}\text{N}_{0.00}\text{O}_{0.00})$ を頂点とする三角座標において、A $(\text{Si}_{1.00}\text{N}_{0.00}\text{O}_{0.00})$ 、B $(\text{Si}_{1.00}\text{N}_{0.00}\text{O}_{0.00})$ 及びC $(\text{Si}_{1.00}\text{N}_{0.00}\text{O}_{0.00})$ の各点を順次線分で結んだ三角形より内側の領域で表わされ、かつその微視的な膜組織において、粒界で囲まれた粒組織の密度が $1\mu\text{m}^2$ 当たり10個以下であることを特徴とする光記録媒体用保護膜。

2 請求項1記載の保護膜から成る層と、光記録媒体の最上層に設けられ、かつ硬化収縮率が5～10%の紫外線硬化樹脂から成る層とから構成される光記録媒体用保護膜。

3 記録層の少なくとも一方の面に請求項1記載

の保護膜を有することを特徴とする光記録媒体。

4 請求項2記載の保護膜を有することを特徴とする光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、光記録媒体用の新規な保護膜及びそれを構造中に備えた光記録媒体に関するものである。さらに、詳しくいえば、本発明は、高温、高湿の過酷な環境下での使用が可能な光記録媒体を提供しうる、高い機械的強度を有し、かつ剥離やクラックの発生が抑制された光記録媒体用保護膜及びそれを備えた光記録媒体に関するものである。従来の技術

近年、レーザーなどの光ビームを利用した光記録媒体は、記録密度が高い、高速アクセスが可能である、信頼性が高い、非接触型であるなどの理由により、高度情報社会における記録媒体の中心的役割の担い手として注目され、積極的に研究が進められている。この記録媒体には、コンパクトディスクやCD-ROMなどで代表される再生専

用型、文書・画像フィルムなどとしての情報の記録・再生が可能な追記型、フロッピーディスクで代表される情報の記録、消去、再生が可能な書換え型の3種類があり、いずれも実用に供されている。

ところで、前記の追記型や書換え型の光記録媒体においては、基板上に記録層が設けられており、この記録層については、記録方法の原理や態様の異なった種々のものが開発されている。例えば追記型の場合にはナフトキノンの有機色素や、Se、Teなどのカルコゲン元素を主体とした合金や酸化物などを用いた開孔方式のもの、あるいはGa、Ge、Se、In、Sn、Sb、Te、Pb、Biなどを主体とする合金などを用いた相変化方式のものが開発されている。また、書換え型においては、前記の相変化方式の外、遷移金属と重希土類との合金やガーネットを主体とする垂直磁化薄膜による光磁気方式のものなどが開発されている。

ところで、これらの記録層に用いられる感材は、化学的に不安定なものが多い上、薄膜で使用され

因となる。特に、光記録媒体を高温、高湿環境下で使用する場合、該媒体の構成要素である基板、保護層、記録層などの膨張率の差や残留応力による歪が保護層と基板との間の剥離や保護層のクラックを誘発しやすいなどの問題を生じ、光記録媒体の利用範囲が制限されるのを免れない。

前記材料の中で、ケイ素の酸窒化物は比較的剥離やクラックを生じにくい材料であるが、これのみから成る保護層ではまだ不十分であるので、酸化ケイ素と組み合わせて2層化する方法が提案されている(特開昭63-166046号公報)。しかしながら、このような方法を用いても、耐剥離性や耐クラック性は必ずしも十分ではない上に、2層化するための製造プロセスが1工程増え、工業的に実施する場合不利となる。

発明が解決しようとする課題

本発明は、このような光記録媒体に用いられる従来の保護膜が有する欠点を克服し、高い機械的強度を有し、かつ剥離やクラックが発生しにくく、これを用いることにより、高温、高湿の過酷な環

境下での使用が可能な光記録媒体を与えうる光記録媒体用保護膜を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

このような欠点を解決するために、通常光記録媒体における記録層の上又は下若しくはその両方に保護層を設けることが行われている。この保護層には、一般に、酸素や水の侵入を効果的に防止しうるバリア性に優れ、かつそれ自体も化学的に安定な誘電体薄膜を用いることが有利であることが知られており、その材料としては例えばマグネシウム、ケイ素、アルミニウムなどの酸化物、窒化物、酸窒化物やこれらの複合体、亜鉛などの金属の硫化物やセレン化合物、さらにはこれらの混合物などの使用が試みられている。

しかしながら、これらの材料から成る保護膜においては、基板との密着性が乏しくて剥離が生じやすい上、脆くてクラックを生じやすいなどの欠点がある。このような剥離やクラックを生じると、その部分の反射率が低下してエラーをひき起こすとともに、酸素や水が記録層に侵入して腐食の原

因となる。特に、光記録媒体を高温、高湿環境下で使用する場合、該媒体の構成要素である基板、保護層、記録層などの膨張率の差や残留応力による歪が保護層と基板との間の剥離や保護層のクラックを誘発しやすいなどの問題を生じ、光記録媒体の利用範囲が制限されるのを免れない。

課題を解決するための手段

本発明者らは、光記録媒体用保護膜について種々研究を重ねた結果、その中のケイ素、窒素及び酸素の原子数比が特定の範囲にあるケイ素の酸窒化物から成り、かつ特定の膜組織を有する保護膜の使用、あるいはこれと最上層に設けられ、かつ特定の硬化収縮率を有する紫外線硬化樹脂から成る層の併用により、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、光記録媒体における記録層の少なくとも一方の面に設けられるケイ素の酸窒化物から成る保護膜であって、その原子数比が $(Si_{1.00}N_{0.00}O_{0.00})$ 、 $(Si_{0.99}N_{0.01}O_{0.00})$ 及び $(Si_{0.99}N_{0.01}O_{0.01})$ を頂点とする三角座標において、A $(Si_{0.99}N_{0.01}O_{0.00})$ 、B $(Si_{0.99}N_{0.01}O_{0.01})$ 及びC $(Si_{0.99}N_{0.01}O_{0.00})$ の各点を順次線分で結んだ三角形より内側の領域で

表わされ、かつその微視的な膜組織において、粒界で囲まれた粒組織の密度が $1\mu\text{m}^2$ 当り10個以下であることを特徴とする光記録媒体用保護膜又は前記保護膜から成る層と、光記録媒体の最上層に設けられ、かつ硬化収縮率が5～10%の紫外線硬化樹脂から成る層とから構成される光記録媒体用保護膜及びこれらの保護膜を有する光記録媒体を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の保護膜におけるケイ素の酸窒化物は、その中のケイ素、窒素及び酸素の原子数比が $(\text{Si}_{1.00}\text{N}_{0.00}\text{O}_{1.00})$ 、 $(\text{Si}_{1.00}\text{N}_{1.00}\text{O}_{0.00})$ 及び $(\text{Si}_{0.00}\text{N}_{0.00}\text{O}_{1.00})$ を頂点とする三角座標において、前記したA、B、Cの3点を結ぶ線で囲まれた領域内の組成を有することが必要である。

一般に、ケイ素の酸窒化物は、比較的広い組成範囲内で水や酸素に対するバリア性、化学的安定性、高温、高温環境下での安定性、過酷な使用環境下での機械的強度が優れたものを与えるという特徴を有しているが、本発明においては、前記三

角座標において、2つの化学量論化合物である $\text{SiO}_2$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ とを結ぶ線分よりSi側で表わされる組成範囲にあるものを用いることが必要である。この組成範囲を逸脱すると膜中に過剰の酸素や窒素が存在することになり、これらが徐々に記録層中へ拡散し、むしろ記録層の安定性をそこなう傾向がある。また、酸素に対するケイ素の原子数比は1.5未満であることが必要である。この原子数比が1.5以上では相対的に酸素が欠損した酸窒化物となり、このような組成では未反応のケイ素が経時的に酸素と結合して体積が増加するため、圧縮応力を生じて保護膜の剥離をひき起こすおそれがある。

第1図は、ケイ素と窒素と酸素との原子数比を示す三角座標グラフであるが、本発明においては、この図のA $(\text{Si}_{1.00}\text{N}_{0.00}\text{O}_{1.00})$ 、B $(\text{Si}_{1.00}\text{N}_{1.00}\text{O}_{0.00})$ 及びC $(\text{Si}_{0.00}\text{N}_{0.00}\text{O}_{1.00})$ の3点を順次線分で結んだ三角形より内側の領域の組成をもつケイ素の酸窒化物を用いることが必要である。

さらに、本発明保護膜においては、使用するケ

イ素の酸窒化物の組成が前記条件を満たすとともに、その微視的な膜組織において、粒界で囲まれた粒組織の密度が $1\mu\text{m}^2$ 当り10個以下になっていることが必要である。ここでいう粒組織とは、粒界で完全に囲まれた膜の構造単位を示す。

膜の作成方法が不適切であると、膜における上記の構造単位が多数生成し、単位体積当りに多数の粒界を含むことになる。膜の作成方法を改善することにより、前記の粒組織を仕切っている粒界は次第に不連続になり、別々であった粒組織同士がつながって、その総数は減少する。これがさらに進むと、もはや1つの粒組織を完全に囲むような連続した粒界は存在しなくなり、あたかも膜全体が1つの粒組織であるかのような構造を呈する。理想的には、膜組織内に粒組織を形成するような連続した粒界が1つも存在せず、全体が均一な膜構造となっているのが望ましいが、本発明の目的を達成するには、保護膜の粒組織の密度が $1\mu\text{m}^2$ 当り10個以下であればよい。通常の薄膜形成法では保護膜における微視的な膜組織が島状になり

やすく、クラックはこの組織と組織の粒界から生じると考えられる。したがって、前記のように粒組織の密度を $1\mu\text{m}^2$ 当り10個以下とすることにより、本発明保護膜はクラックが発生しにくくなり、かつ機械的強度の高いものとなる。

本発明保護膜を形成する方法としては、例えばスパッタ法、蒸着法、CVD法、イオンプレーティング法など、公知の方法を用いることができるが、本発明の効果を十分に発揮させるにはスパッタ法が好適である。また、スパッタ法により、所望の組成の酸窒化物を得るには、反応性スパッタ法で膜を形成するのが有利である。

このようなスパッタ法で形成された薄膜の粒組織の大きさは、主にガス圧とパワーに左右され、また、薄膜形成時の組織の成長速度が核生成速度に比べて遅いと粒組織は小さくなり、所望の保護膜が得られない。したがって、スパッタのパワーを上げるか圧力を下げてレート上げるのが効果的であるが、一般にパワーによる粒組織の制御法は、基板温度の上昇をもたらすなどの好ましくない

い事態を招来するおそれがあるので、ガス圧コントロールによる制御法が有利である。ガス圧の具体的な値については、スパッタ装置により異なり、一概に定めることはできないが、通常0.8Pa以下、好ましくは0.5Pa以下で所望の膜組織を得ることができる。

また、ターゲットとしてはケイ素化合物を用いてもケイ素元素を用いてもよいが、一般にはケイ素化合物の方が所望の膜を形成しやすいので有利である。ケイ素元素を用いる場合、基板上で反応と組織の成長とが平行して進むため、相対的に核生成の速度が遅くなり、所望の粒組織を形成するためのスパッタ条件(特にガス圧)の範囲を狭くする必要がある、好ましくない。この方法を採用する場合、反応ガスの分圧を過剰にし、Siターゲットの表面を化合物の形にするのが望ましい。なお、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ターゲットを用い、流量比を調節したアルゴンと酸素との混合ガスでスパッタする方法では、本発明の酸窒化物の組成より窒素が不足した膜になることがあるが、このような場合には窒素ガス

は、剥離やクラックを抑制するのに必要な応力の値が不適切になるためである。すなわち、該紫外線硬化樹脂の硬化収縮率が5%未満では剥離やクラックを抑制するだけの応力が得られないし、10%を超えると応力が高くなりすぎ、むしろ剥離やクラックを誘発するおそれが生じる。

該紫外線硬化樹脂層の膜厚は、通常15~30μmの範囲で選ばれる。この膜厚が15μm未満では薄すぎて、該紫外線硬化樹脂の硬化収縮率による応力の調節が困難であるし、30μmを超えると光重合反応が不十分となるおそれが生じる。

本発明において、好適に用いられる該紫外線硬化樹脂のモノマーとしては、例えばスチレン、エチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールメタクリレート、ペンタエリスリトールアクリレート、ペンタエリスリトールメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタ

を混合すればよい。

このようにして成膜した保護膜が、所望の粒組織の大きさを有しているかどうかを確認するには、サブミクロンオーダーの分解能を有する透過型電子顕微鏡を用いて観察するのがよい。この方法によると、通常1nm程度の分解能、若しくはそれ以上の分解能が得られる。本発明でいう粒組織はコントラストのはっきりした粒界で区切られているので、容易にその数を求めることができる。スパッタ法で形成される保護膜において、形成時のガス圧を下げていくと、粒界のコントラストが次第に小さくなり、粒組織と粒組織とが連続的につながっていく様子がはっきり認められる。

本発明の目的である剥離やクラックをより効果的に防止するには、光記録媒体の最上層に紫外線硬化樹脂から成る保護膜を形成するのが有効である。この場合、該紫外線硬化樹脂から保護膜は、その硬化収縮率が5~10%の範囲にあることが必要である。この硬化収縮率が前記の範囲を逸脱するとその効果が十分に発揮されなくなる。これ

クリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、あるいはこれらの誘導体などが挙げられる。これらのモノマーは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。該紫外線硬化樹脂モノマーを塗布する方法としては、公知の方法、例えばスピンコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピングなどの方法を用いることができるが、生産性の点からスピンコート法が特に好適である。

このようにして形成された保護膜の機械的強度の向上によっているので、この保護膜が施される光記録媒体は方式、種類、材料について特に制限はない。例えば種類としては、再生専用型、追記型、書換え型のいずれであってもよいし、方式も開孔方式、相変化方式、光磁気方式などのいずれであってもよく、また、材料については、再生専用型で一般に用いられるアルミニウムなどの金属の外、カルコゲン系の合金や酸化物、希土類-遷移金属合金、有機色素など、いずれにも適用でき

る。さらに、基板材料の種類についても特に制限はなく、例えばガラス、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂など、いずれのものであってもよいが、これらの中で高温、高温で膨張率の大きいプラスチック基板に対し、本発明保護膜は特に有用である。

本発明においては、ケイ素の酸窒化物から成る本発明の保護膜を前記の光記録媒体における記録層の上又は下、若しくはその両側に設け、さらに場合により、光記録媒体の最上層に、本発明に係る紫外線硬化樹脂から成る保護膜を設けることにより、高温、高温の過酷な環境下での使用が可能な光記録媒体が得られる。

次に、添付図面に従って、本発明の光記録媒体の構造を説明する。

第2図ないし第4図は、本発明の光記録媒体それぞれ異なった構造例を示す拡大断面図であって、第2図においては、基板1上に干渉層2、記録層3及び保護層が順次積層され、4層から成る光記録媒体が形成されている。次に第3図においては、

を設けることにより、該光記録媒体は、より耐環境性に優れたものとなる。

#### 実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例1

直径130mmの案内溝付きポリカーボネート基板(厚さ1.2mm)1上に、膜厚80nmの $\text{SiNxOy}$ から成る干渉層2、膜厚80nmの $\text{Tb}_{20}\text{Fe}_{70}\text{Co}_{10}$ から成る記録層3及び膜厚80nmの $\text{Si}_{1.5}\text{N}_{2.0}\text{O}_{3.5}$ から成る保護層4を順次設けることにより、第2図に示す構造の光磁気ディスク媒体を作成した。前記記録層は合金ターゲットによるDCマグネトロンスパッタ(ガス圧0.4Pa、パワー200W)、保護層はSiターゲットによる反応性RFマグネトロンスパッタ(ガス圧0.4Pa、 $\text{N}_2$ 分圧0.04Pa、 $\text{O}_2$ 分圧0.05Pa、パワー400W)により形成し、保護層を兼ねた干渉層はSiターゲットを用いて成膜条件を種々設定して形成した。この際スパッタガスはAr、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ の混

保護層4の上にさらに反射層5が設けられ、5層から成る光記録媒体が形成されている。また、第4図においては、上記の反射層5の上にさらに紫外線硬化樹脂から成る保護層6が設けられ、6層から成る光記録媒体が形成されている。

#### 発明の効果

光記録媒体における記録層の少なくとも一方の面に設けられる本発明の光記録媒体用保護膜は、ケイ素の酸窒化物から成るものであって、特定の組成及び微視的な膜組織を有するように成膜することにより、水や酸素に対するバリア性、化学的安定性、過酷な条件下での機械的強度などが優れ、かつ剥離やクラックが発生しにくいものとなる。

このような優れた特性を有する本発明保護膜を、光記録媒体における記録層の少なくとも片側に設けることにより、該光記録媒体は、高温、高温の過酷な環境下での使用が可能な耐環境性に優れたものとなる。

さらに、この光記録媒体の最上層に、特定の硬化収縮率を有する紫外線硬化樹脂から成る保護膜

合ガスを使用し、ガスの分圧は形成される干渉層の組成が $\text{Si}_{1.5}\text{N}_{2.0}\text{O}_{3.5}$ となるように調節した。

次に、ディスクの耐環境性を評価するため、ホットメルト系接着剤により、このディスクを2枚貼合わせたのち、これを80℃、90%RHの加速寿命試験環境下に200時間放置した。

また、これとは別に、干渉層の膜構造を観察するため、前記と同一の基板上に干渉層のみを形成したものを用意し、分解能0.6nmの透過型電子顕微鏡(以下TEMと略す)により粒組織を観察した。使用した機器は日立製作所製H-500である。第1表に、成膜条件とクラック発生の有無との関係を示す。

第 1 表

No.	ガス圧 (Pa)	パワー (W)	クラック発生の	
			有	無
1	0.60	400	あり	
2	0.45	400	なし	
3	0.45	200	なし	
4	0.40	400	なし	
5	0.20	400	なし	

ガス圧の高い条件(No.1)では、50～100時間で媒体にクラックが多数発生し、記録、再生ができなかった。

第5図ないし第7図は、上記の試料の膜組織のTEM写真であるが、この第5図の試料No.1では多数の粒界がはっきり認められるのに対し、第6図の試料No.5では、 $1\mu\text{m}^2$ の断面内に粒組織が1個しかなく、粒界のない均一なものになっている。さらに、第7図の試料No.3では、No.1と類似した粒界が認められるが、連続した粒界が粒

前記記録層は合金ターゲットによるDCマグネトロンスパッタ(ガス圧0.4Pa、パワー200W)、保護層はSiターゲットによる反応性RFマグネトロンスパッタ(ガス圧0.4Pa、 $\text{N}_2$ 分圧0.04Pa、 $\text{O}_2$ 分圧0.05Pa、パワー400W)、反射層はAlターゲットによるRFマグネトロンスパッタ(ガス圧0.4Pa、パワー200W)により形成した。保護層を兼ねた干渉層は、Siターゲットの反応性スパッタ及び $\text{Si}_3\text{N}_4$ ターゲットを用いて成膜し、それぞれスパッタ条件を種々設定した。この際、スパッタガスはAr、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ の混合ガスを使用し、ガスの分圧は形成される干渉層の組成が $\text{Si}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_{0.5}$ となるように調節した。

次に、ディスクの耐環境性を評価するため、ホットメルト系接着剤により、このディスクを2枚貼合わせたのち、これを80℃、90%RHの加速寿命試験環境下に200時間放置した。

第2表に成膜条件とクラック発生の有無との関係を示す。

組織を囲むに至っておらず、 $1\mu\text{m}^2$ 断面内の粒組織の数は数個である。

以上の検討結果より、クラックの発生は粒界で完全に囲まれた粒組織を断面 $1\mu\text{m}^2$ 当たり数個以内にすることにより防止できること、このような粒界の少ない膜を形成するにはガス圧を下げるのが有効(本実施例の条件では0.45Pa以下)であることが分る。なお、これらのTEM写真で波打つような濃淡の見られるものがあるが、これは観察用のサンプルが完全に平らでないために見かけ上コントラストがついたためであり、本発明でいうところの粒界や粒組織とは無関係である。

#### 実施例2

直径130mmの案内溝付きポリカーボネート基板(厚さ1.2mm)上に、膜厚120nmの $\text{SiN}_x\text{O}_y$ から成る干渉層2、膜厚30nmの $\text{Tb}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ から成る記録層3、膜厚35nmの $\text{Si}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_{0.5}$ から成る保護層4及び膜厚40nmのアルミニウムから成る反射層5を順次設けることにより、第4図に示す構造をもつ光磁気ディスク媒体を作成した。

第 2 表

No.	ターゲット	ガス圧 (Pa)	クラック発生の	
			有	無
6	Si	0.60	あり	
7	Si	0.45	なし	
8	Si	0.20	なし	
9	$\text{Si}_3\text{N}_4$	0.75	あり	
10	$\text{Si}_3\text{N}_4$	0.65	なし	
11	$\text{Si}_3\text{N}_4$	0.60	なし	
12	$\text{Si}_3\text{N}_4$	0.50	なし	

実施例1と同様に、ガス圧が高い条件、すなわち多数の粒界が認められる条件では50～100時間で媒体にクラックが多数発生し、記録、再生ができなかった。粒界の少ない膜を形成するためのガス圧はターゲットがSiであるか $\text{Si}_3\text{N}_4$ であるかによって異なり、前者の場合は0.45Pa以下、後者の場合は0.65Pa以下が好ましい。

#### 実施例3

直径130mmの案内溝付きポリカーボネート基板(厚さ1.2mm)上に、実施例2と同じ構成の光磁気ディスク媒体を形成した。このうち記録層は合金ターゲットによるDCマグネトロンスパッタ(ガス圧0.4Pa、パワー200W)、保護層はSiターゲットによる反応性RFマグネトロンスパッタ(ガス圧0.4Pa、 $N_2$ 分圧0.04Pa、 $O_2$ 分圧0.05Pa、パワー400W)、反射層AlターゲットによるRFマグネトロンスパッタ(ガス圧0.4Pa、パワー200W)により形成した。保護層を兼ねた干渉層は $Si_3N_4$ ターゲットをArと $N_2$ と $O_2$ との混合ガスにより反応性スパッタして成膜し、ガスの分圧を調節して種々の組成のものを作成した。スパッタ条件はガス圧0.4Pa、パワー200Wに固定した。

次に、ディスクの耐環境性を評価するため、ホットメルト系接着剤により、このディスクを2枚貼合わせたのち、これを80℃、90%RHの加速寿命試験環境下に500時間放置した。

また、これとは別に、干渉層の膜構造を観察するため、前記と同一の基板上に干渉層のみを形成

る。しかし、三角座標において、2つの化学量論化合物である $SiO_2$ と $Si_3N_4$ を結ぶ線分よりSi側で表わされる組成範囲にあり、かつ酸素に対するケイ素の原子数比が1.5以上のものでは、200時間経過後より、基板と干渉層との間に剥離が発生し、記録、再生ができなくなった。

以上の結果より、本実施例のいずれの組成であっても粒界を減少させることによりクラックを防ぐことはできるが、第1図の範囲を逸脱した組成では剥離が発生してしまい、記録・再生に支障をきたすことが分る。なお、第5図のTEM写真で波打つような濃淡が見られるが、これも実施例1と同様、本発明でいうところの粒界や粒組織とは無関係である。

#### 実施例4

直径86mmの案内溝付きポリカーボネート基板(厚さ1.2mm)上に、実施例2と同じ構成の光磁気ディスク媒体を形成した。このうち記録層は合金ターゲットによるDCマグネトロンスパッタ(ガス圧0.4Pa、パワー200W)、保護層は、Siターゲット

したものを用意し、TEMにより粒組織を観察した。第3表に、膜組成とクラック発生の有無及び剥離発生の有無との関係を示す。

第 3 表

No.	組 成	クラック発生 の 有 無	剥離発生 の 有 無
13	$Si_{1.0}N_{1.0}O_{0.8}$	なし	なし
14	$Si_{1.0}N_{1.0}O_{1.0}$	なし	なし
15	$Si_{1.0}N_{1.0}O_{1.2}$	なし	なし
16	$Si_{1.0}N_{1.0}O_{1.5}$	なし	あり
17	$Si_{1.0}N_{1.0}O_{1.8}$	なし	なし
18	$Si_{1.0}N_{1.0}O_{2.0}$	なし	あり

本実施例においては、すべてのディスクについて500時間経過してもクラックは発生しなかった。

第5図はこの例におけるNo.17の膜組織のTEM写真である。この写真図から明らかなように、粒組織は $1\mu m^2$ の断面内に粒組織が1個しかなく、粒界のない均一な膜になっていることが分

る。また、反応性RFマグネトロンスパッタ(ガス圧0.4Pa、 $N_2$ 分圧0.04Pa、 $O_2$ 分圧0.05Pa、パワー400W)、反射層はAlターゲットによるRFマグネトロンスパッタ(ガス圧0.4Pa、パワー200W)により形成した。保護層を兼ねた干渉層は、 $Si_3N_4$ ターゲットをArと $N_2$ と $O_2$ の混合ガスにより反応性スパッタして成膜し、ガスの分圧を調節して組成を $Si_{1.0}N_{1.0}O_{1.8}$ となるようにした。スパッタ条件はガス圧0.4Pa、パワー200Wに固定した。

この光磁気ディスク媒体の最上層としてペンタエリスリトールトリメタクリレート(Iso-Propanol)溶液をスピコートし、これを紫外線硬化させて保護層とした。その際、紫外線の照射強度と照射時間を変化させて、種々の硬化収縮率のものを作成した。膜厚はすべて20 $\mu m$ とした。以上のようにして作成した光磁気ディスクの構造を第6図に示す。

次に、ディスクの耐環境性を評価するため、80℃、90%RHの加速寿命試験環境下に2000時間放置した。本実施例ではディスクを貼り合わせる



ことはせず、単板構造とした。その結果を第4表に示す。

第 4 表

No.	硬化収縮率 (%)	剥離発生 の有無	クラック発生 の有無
19	4.2	なし	あり
20	6.0	なし	なし
21	7.8	なし	なし
22	9.0	なし	なし
23	10.5	あり	なし

本実施例で明らかなように、ディスクの最上層に紫外線硬化樹脂から成る保護層を追加することによって、単板構造でも2000時間まで剥離、クラックの発生が抑制されるが、紫外線硬化樹脂の硬化収縮率が5.0%より低い場合はクラックが、10.0%より高い場合は剥離が発生することが和分る。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の光記録媒体用保護膜の組成範囲を示す三角座標図、第2図、第3図及び第4図は、それぞれ本発明光記録媒体の異なった構造例を示す断面図、第5図ないし第7図は、それぞれ光記録媒体用保護膜の膜組織を示す電子顕微鏡写真図である。

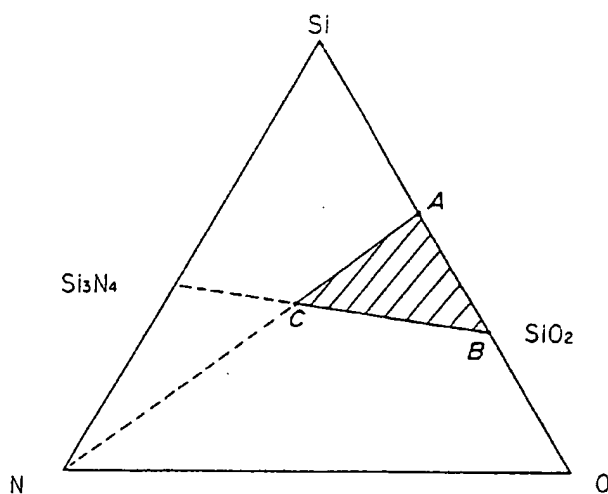
図中符号1は基板、2は干渉層、3は記録層、4は保護層、5は反射層、6は紫外線硬化樹脂から成る保護層である。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿 形 明

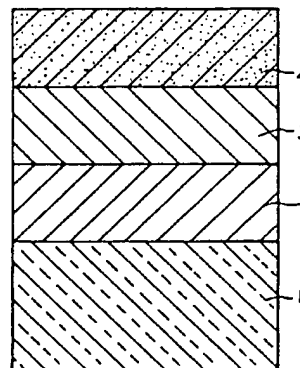
(ほか2名)

第 1 図

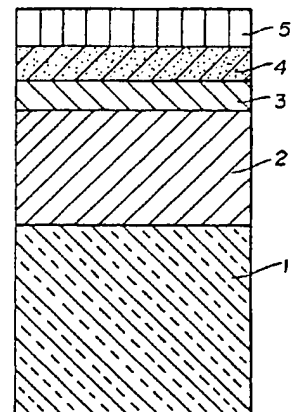


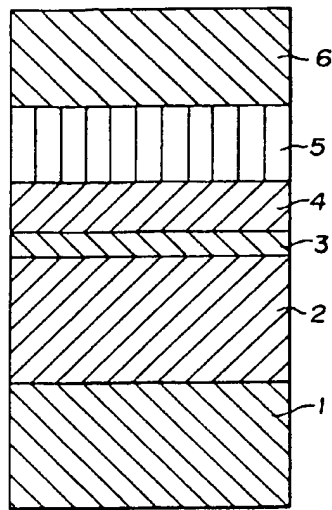
A(60.6, 0.0, 40.0)  
B(33.3, 0.0, 66.7)  
C(39.1, 34.8, 26.1)

第 2 図



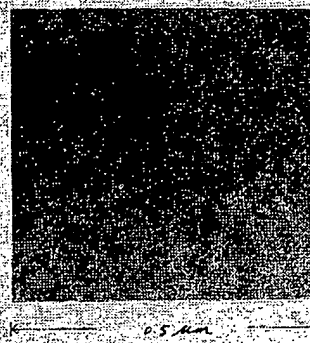
第 3 図



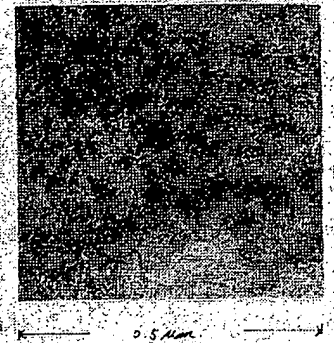


第 4 図

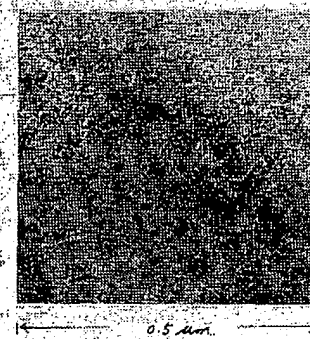
第 5 図



第 6 図



第 7 図



BEST AVAILABLE COPY

手 続 補 正 書(方式)

平成 2 年 7 月 2 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

平成 2 年特 許 願第 0 6 1 2 3 6 号

2. 発明の名称

光記録媒体用保護膜とそれを用いた光記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(003)旭化成工業株式会社

代表者 弓倉礼一

4. 代理人

東京都港区新橋 2 丁目 2 番 2 号川志満・邦信ビル 8 階

(7182)弁理士 阿 形

電話(591)9910番

5. 補正命令の日付

平成 2 年 6 月 1 9 日

(発送日:平成 2 年 6 月 2 6 日)

6. 補正により増加する請求項の数 0

7. 補正の対象 明細書の図面の簡単な説明の欄

8. 補正の内容

(1) 明細書第 28 ページ第 6 行の「光記録媒体用保護膜の膜組織」を「光記録媒体用保護膜の結晶の構造」に訂正します。